

GROWING OF GALLIUM NITRIDE SINGLE CRYSTAL

Publication number: JP6005798 (A)

Publication date: 1985-04-15

Inventor(s): HASHIMOTO MASAFUMI; AKASAKI ISAMU

Applicant(s): TOYODA CHUO KENKYUSHO KK

Classification:

- International: C30B25/02; C30B29/38; C30B29/40; H01L21/205; C30B25/02;
C30B29/10; H01L21/02; (IPC1-7): C30B25/02; C30B29/38;
C30B29/40; H01L21/205

- European: C30B25/02

Application number: JP19830172486 19830919

Priority number(s): JP19830172486 19830919

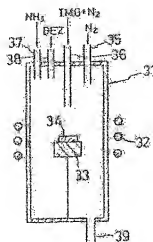
Also published as:

JP3031678 (B)

JP1668214 (C)

Abstract of JP 6006798 (A)

PURPOSE: To produce a uniform and thin GaN single crystal layer having excellent blue-light emitting characteristics, etc., at a low cost, by using an organic gallium compound, ammonia and N₂ carrier gas, and carrying out the vapor phase deposition of a GaN single crystal on a heated single crystal substrate. **CONSTITUTION:** A single crystal sapphire substrate 34 is placed on the susceptor 33 in the cylindrical quartz reaction tube 31. N₂ gas is introduced as a carrier gas into the reaction tube through the inlet 35 attached to the top of the reaction tube 31, and at the same time, the single crystal substrate 34 is heated with the high-frequency coil 32. Thereafter, an organic gallium compound (e.g. trimethyl gallium) is introduced through the inlet 36 together with N₂ carrier gas, and at the same time, NH₃ is introduced through the inlet 37 to effect the growth of an n-type GaN single crystal on the sapphire single crystal 34. Then, diethyl zinc is introduced together with N₂ carrier gas through the inlet 38 to effect the growth of the Zn-doped n-type GaN single crystal on the n-type GaN single crystal layer.



Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

⑫ 公開特許公報 (A) 昭60-65798

⑬ Int. Cl.⁴ 識別記号 庁内整理番号 ⑭ 公開 昭和60年(1985)4月16日
 C 30 B 29/38 6542-4G
 C 30 B 25/02 6542-4G
 C 30 B 29/40 6542-4G
 H 01 L 21/205 7739-5F 審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 窒化ガリウム単結晶の成長方法

⑯ 特 願 昭58-172486

⑰ 出 願 昭58(1983)9月19日

⑱ 発 明 者 橋 本 雅 文 名古屋市緑区鳴海町字乙子山84番地の1 豊田中研鳴海社宅内

⑲ 発 明 者 赤 崎 勇 名古屋市天白区天白町大字平針字黒石2845の256番地

⑳ 出 願 人 株式会社豊田中央研究所 愛知県愛知郡長久手町大字長浪字横道4番地の1

㉑ 代 理 人 弁理士 専 飯 美 外1名

明 細 書

1 発明の名称

窒化ガリウム単結晶の成長方法

2 特許請求の範囲

- (1) 有機ガリウム化合物、アンモニアおよび炭素のN₂ガスから成るキャリアガスを用いて、加熱した単結晶基板の上にGa₂N単結晶を気相成長させることを特徴とする、窒化ガリウム単結晶の成長方法。
- (2) 得られるGa₂N単結晶がa形Ga₂N単結晶である特許請求の範囲第1項記載の方法。
- (3) 有機ガリウム化合物、アンモニアおよびN₂ガスに亜鉛供給源を添加して、亜鉛ドーピングのGa₂N単結晶を気相成長させることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の方法。
- (4) 有機ガリウム化合物、アンモニアおよびN₂ガスを用いてa形の第1 Ga₂N単結晶層を気相成長させ、次いで該有機ガリウム化合物、アンモニアおよびN₂ガスに亜鉛供給源を添加して該第1 Ga₂N単結晶層上に亜鉛ドーピングの

第2 Ga₂N単結晶層を気相成長させることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の方法。

- (5) 有機ガリウム化合物がトリ低級アルキルガリウムである特許請求の範囲第1をいし第4項のいずれか1項記載の方法。
- (6) 亜鉛供給源がジ低級アルキル亜鉛である特許請求の範囲第4又は第5項記載の方法。
- (7) 単結晶基板がサファイヤ単結晶から成る特許請求の範囲第1をいし第4項のいずれか1項記載の方法。
- (8) トリメチルガリウム、アンモニアおよびN₂キャリアガスを用いて900℃〜1100℃に加熱したサファイヤ単結晶基板の上にa形Ga₂N単結晶の気相成長を行って膜厚10 μm以下の第1 Ga₂N単結晶層を得、次にトリメチルガリウム、アンモニア、N₂ガスおよびジニル亜鉛を用いて上記温度範囲に維持した第1 Ga₂N単結晶層上に亜鉛ドーピングの第2 Ga₂N単結晶を気相成長させて膜厚0.3 μmの第2 Ga₂N単結晶層を得ることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載

の方法。

本発明の詳細な説明

本発明は窒化ガリウム(GaN)単結晶の成長方法に関するものである。

窒化ガリウムはバンドギャップが $\approx 4\text{ eV}$ と広く、青色発光素子用材料として期待されている化合物半導体であるが、従来の単結晶成長法では良い均質且つ大面積の結晶が得にくかった。従来の方法では、一般にGaNをGa-HCl-NH₃-N₂系のハライド気相成長法によりサファイヤ基板上にヘテロエピタキシャル成長させている。具体的には、第1図に示すような成長装置によりGaN単結晶を成長させている。即ち、電気が1:1内に反応管12を設け、N₂ガス中で約1000℃に加熱したガリウム(Ga)13上にHClを流してGaを塩化物の形で送り、送入口14から吹出したNH₃と化合させて約160℃の基板15上にGaN単結晶を成長させる。

特に発光素子に使用するためのGaN結晶は、第2図に示すように、サファイヤ基板21上に

結晶を使用して発光素子をつくると、動作電圧が1形層の厚みによりききするため、動作電圧のばらつきが大きくなり、発光素子の歩留りが悪い。

以上の問題を解決する方法として、トリメタलगリウム(TMGa)とNH₃とを用い、H₂ガスをキャリアガスとしてサファイヤ基板上にGaN単結晶を成長させる有機金属気相成長法が提案された。

しかしながら、従来の上記有機金属気相成長法では、ハライド気相成長法と同様、GaN層が数 μm と薄い場合、アイランド状成長が起ると均一な薄膜を作製できない。層厚を厚くすると結晶にクラックが入り易くなる。

従って、本発明の目的は、均一な薄いGaN単結晶層が得られる結晶成長法を提供することにある。

本発明の別の目的は、青色発光特性の良いGaN単結晶の量産可能且つ経済的な成長方法を提供することにある。

n形GaN結晶22を成長させ、次にZn蒸気を用いてZnをドーパした高抵抗1形GaN結晶23を成長させている。この1形層23は1 μm 以下と薄くしないと動作電圧が上昇し暗闇となるため膜厚制御が重要となる。

しかし、上記ハライド成長法は以下のような問題を有する。

- ① NH₃の吹出口付近でしか良質のGaN結晶が成長せず、成長領域が狭いため、結晶の均一性および量産性が悪い。
- ② GaN層を数 μm と薄くすると、基板上に局所的な核成長しか起らず、アイランド状になる。従って10 μm 以下の均一な膜厚の結晶成長は難かしい。膜厚が厚くなると、サファイヤ基板とGaNの熱膨張係数との差から、結晶にクラックが入り易くなり、歩留りの歩留りが悪化する。
- ③ 上記②のアイランド成長の欠点を補うために成長速度を速くすると、i形GaN層の膜厚制御が困難となる。従って従来法で作製した

本発明者等は、GaN単結晶の有機金属気相成長法において、キャリアガスとして不活性ガスであるN₂ガスを用いた場合、均一な10 μm 以下の膜厚状のGaN単結晶を作製し得ること、およびかかる方法で得られたi形GaN単結晶が著しい青色発光特性を示すことを見出し、本発明を完成するに至った。

従来のGaN結晶の有機金属気相成長法においては、H₂ガスのような還元性ガス雰囲気中でないと品質の良いGaN単結晶を成長させる得ないと思考されていた。従って、N₂ガス雰囲気中で均一なGaN単結晶が成長することは予想外である。

本発明による窒化ガリウム(GaN)単結晶の成長方法は、有機ガリウム化合物、アンモニアおよび発光的N₂ガスから成るキャリアガスを用いて、加熱した単結晶基板上にGaN単結晶を気相成長させることを特徴とする。

有機ガリウム化合物、アンモニアおよびN₂キャリアガスのみを用いる場合、n形GaN単結晶が得られる。一方これらの原料に更に亜鉛のよ

うなD形不純物を供給する原料、例えば有機亜鉛化合物、を添加すると、I形GaN単結晶が得られる。

発光素子に使用するためのGaN単結晶は、通常約10μm以下のn形GaN単結晶層上に、通常約0.5~2μmの亜鉛ドーピングGaN単結晶層を形成させることにより得られる。

n形GaN単結晶およびI形GaN単結晶の成長工程における成長条件(例えば原料、単結晶選種等)は、キャリアガスとしてN₂ガスを用いる以外では従来のIII-V族化合物を用いるGaN単結晶の有機金属気相成長法における条件を用いることができるが、例えば次の通りである。

上記有機ガリウム化合物は、アンモニアと反応してGaNを生成するものであれば使用し得るが、通常トリメチルガリウム(TMG)、トリエチルガリウム等の低級トリアルキルガリウムが使用され、これらの中で好ましいのはトリメチルガリウムである。該化合物はガスの形でN₂キャリアガスにより反応系に送られる。

上記有機ガリウム化合物とアンモニアの供給割合は、該ガリウム化合物1モル当りNH₃が通常0.1~1×10⁻²、好ましくは0.2~0.4×10⁻²である。

キャリアガスはN₂ガスのみから成るのが好ましいが、不純物量、例えば10⁻⁴(依数)以下の量でアルゴンのような不活性ガスを含んでもよい。N₂ガスは通常、アンモニアの¹⁰/₁₀₀倍量(又は有機ガリウム化合物1モル当り¹⁰/₂₀₀の量)で系に導入する。

GaN単結晶層を形成させるための単結晶基板としては、サファイヤ、スピネルのようなアルミナを含む単結晶およびシリコンカーバイド単結晶等が使用し得るが、通常はサファイヤ単結晶が用いられる。該基板は通常850~1200℃、特に有機ガリウム化合物がトリメチルガリウムの場合には900~1100℃、好ましくは940~1050℃に加熱する。この加熱は高周波加熱器等により局所的に、即ち、該処理のみ加熱するのが好ましい。

このようにして形成されたn形GaN単結晶層

上にZnドーピングI形GaN単結晶層を形成して発光素子を得る場合、n形GaN層は通常厚さ10μm以下、好ましくは4~8μmとして、上記有機ガリウム化合物およびアンモニアの原料の残かに更に亜鉛供給源を反応系に導入する。キャリアガスはn形GaN形成時と同様、N₂ガスのみから成るのが好ましいが、不活性ガス(例えばアルゴンガス)を含んでもよい。

D-ピンダ材として使用される亜鉛供給源としては、有機亜鉛化合物、例えばジエチル亜鉛(DEZ)、ジメチル亜鉛のような低級ジアルキル亜鉛;および亜鉛塩類等を使用し得るが、これらの中で好ましいのは低級ジアルキル亜鉛、特にジエチル亜鉛である。該化合物もまた通常ガスの形で反応系に送られる。該亜鉛供給源と前記有機ガリウム化合物との供給割合は、Zn:Ga(モル比)が10⁻²:1~1:1、好ましくは5×10⁻³:1~5×10⁻¹:1となるような割合である。

GaN結晶の成長速度は原料、特に有機ガリウム化合物および場合によっては亜鉛供給源の供

給量を変えることにより制御できる。結晶厚を所望の厚さに正確に制御するためには、単結晶の成長速度は比較的遅い方が好ましく、通常約2~10μm/時、特に約2~4μm/時の成長速度となるように原料供給量を調節する。

ZnドーピングGaN単結晶は、発光素子として使用する場合、n形GaN単結晶層上に通常0.3~2μm、好ましくは約1μmの厚さとなるまで気相成長させる。

このようにして得られたn形GaN層とI形GaN層から成る単結晶層は均質であり、青色発光特性が優れている。

次に、本発明の単結晶成長方法を、図面および実施例をもって更に詳しく説明する。

実施例

第3図に示す円筒形状の石英反応室3(径60φ;長さ400mm)内のグラフアイト型セプタ3.3上に、洗浄したサファイヤ単結晶基板3.4(C面)(20×20×0.2mm)を置く。キャリアガスとしてN₂ガスを反応室3.1の上部に設けら

れた導入口35より17 μ /分の割合で導入する。蒸板34を、反応管31の外周にサセプタ33の位置に合せて設けられた高周波コイル32により940 \sim 1050 $^{\circ}$ Cに加熱する。次にトリメチルガリウム(TMG)を導入口36より、20cc/分の流速の N_2 ガスを用いて 4×10^{-4} モル/分の割合で反応管内に導入し、同時に KH_3 を導入口37より150cc/分の割合で導入する。本条件にてドーピングされないn形GaN単結晶が約3 \sim 4 μ m/時の割合でサファイヤ単結晶のC面上に層状に成長する。

n-GaNが厚約5 μ mをった時、導入口38より更にジエチル亜鉛(DEZ)を約 1×10^{-4} モル/分の割合で、150cc/分にて導入する N_2 ガスにより反応管内に導入して、ZnドーピングGaN単結晶をn-GaN層上に約1 μ mの厚ととなるまで成長させる。次にTMGおよびDEZの導入を停止し、加熱を止める。蒸板34が500 \sim 600 $^{\circ}$ Cになった時、 NH_3 の導入を停止し、真空状態で冷却した後GaN結晶を成長させた蒸板34を反応管31から取り出す。

このようにして得られたGaN結晶層は均一性が良かつた。該結晶層の発光特性を第4図に曲線Aで示す。このGaN結晶層は約 ± 50 nmの波長にて青色発光が見られた。なお、図5に示すように、結晶の厚さが異なる場合、発光特性は異なる。比較例

キャリアガスとして N_2 ガスの代りに H_2 ガスを使用する以外は上記実施例と同様の条件にてn-GaNおよびi-GaNの単結晶層から成るGaN結晶層をサファイヤ単結晶基板上に成長させた。その発光特性を第4図に曲線Bで示す。

本発明の方法によると、従来のヘライド気相成長法又は H_2 ガスをキャリアガスとする有機金属気相成長法と比べて均一で品質が良くしかも数 μ m程度の薄いn-GaN単結晶層を製作できる。かかる均一なn-GaN単結晶層は、その上にp形不純物をドーピングしたi-GaN結晶層を成長させて発光素子を得る材料として極めて有用である。特に、p形不純物として亜鉛を用いたn-GaN-i-GaNから成る単結晶層は、第4図からわかるように、青色発光特性が優れている。か

かる改良がなされた原因は現在十分解明されていない。

更に、本発明の方法は有機金属気相成長法であるため、他のSi, GaAs等の半導体と同様、重安定性が高い。また本発明によると、結晶成長速度を有機金属化合物の供給速度によって制御できるため、ヘライド気相成長法では実現できなかった均一で10 μ m以下の薄いn-GaNおよび1 μ m程度のi-GaNの膜を、真厚薄度よく製作できる。従って、本発明方法によるGaN結晶発光素子は動作電圧が均一である。また本発明方法によれば、n-GaNおよびi-GaNから成るGaN結晶層の層全体を薄くすることができ、従来のクラックによる発光素子の不良も阻止できる。

更にまた、本発明によると、発光素子が低コストで量産できる。

4図の簡単な説明

第1図は、従来のヘライド気相成長法によるGaN結晶成長に使用する装置の縦断面模式図、

第2図は、発光素子用GaN結晶の縦断面図、
第3図は、本発明によるGaN結晶成長用装置の縦断面模式図、そして

第4図は、実施例および比較例で得られたGaN結晶発光素子の発光特性を示すグラフである。

図中、

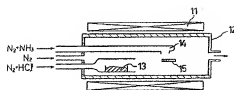
1 \cdots 反応炉、13 \cdots ガリウム、15 \cdots 蒸板、
21および34 \cdots サファイヤ単結晶基板、22 \cdots n形GaN単結晶、23 \cdots i形GaN単結晶、
31 \cdots 石英反応管、32 \cdots 高周波コイル、35 \cdots N_2 導入口、36 \cdots (TMG+DEZ)導入口、37 \cdots NH_3 導入口、38 \cdots DEZ導入口、39 \cdots 排気口

特許出願人 (360) 株式会社 豊田中央研究所

代理人 (弁理士) 豊 田 美

(12か1名)

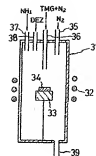
第 1 図



第 2 図



第 3 図



第 4 図

